

バナジウム-窒素二元系の結晶構造と相平衡に関する研究

著者	小野塚 喬
号	604
発行年	1981
URL	http://hdl.handle.net/10097/11553

氏 名	お の つか たかし 小 野 塚 喬
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 57 年 3 月 10 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 43 年 3 月 東北大学大学院理学研究科 物理学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	バナジウム－窒素二元系の結晶構造と相平衡に 関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平林 真 東北大学教授 井垣 謙三 東北大学教授 本間 敏夫 東北大学教授 鈴木 謙爾

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

ⅣおよびⅤ族遷移金属と炭素、窒素および酸素等の二元系においては、それらの軽原子は、金属原子がつくる bcc, hcp および fcc 構造の格子間位置を占め、いわゆる侵入型合金または化合物をつくる。これらの侵入型合金または化合物は、金属的な電気伝導度および光沢を示すが、一般の金属にはみられない高い硬度、高い融点など特長ある性質をもつものが多い。なかでも、組成比 1 対 1 の侵入型化合物は超高温耐熱材料あるいは超硬材料として実用上重要であるだけでなく、最近では超電導材料または電子放射材料としても注目されている。

遷移金属－炭素および酸素系侵入型化合物に関する基礎ならびに応用研究は古くよりおこなわれてきたが、これに比べ遷移金属－窒素系に関する研究は非常に少なく、不明な点が多い。遷移金属－窒素系に関する基礎的研究は、窒化物材料の実用化のための資料を与えるためだけでなく、侵入型合金または化合物を統一的に理解する上でも必要と考えられる。

本論文は、このような観点から V－N 二元系を選び、VN までの広い組成範囲にわたる結晶構造ならびに相平衡を研究した結果をまとめたものである。

第2章 バナジウム－窒素系一次固溶体中の窒素原子の格子間位置と固溶度

V (bcc 構造) 中にN原子が占める位置は、弾性論にもとづいた理論計算では四面体位置であるといわれ、また内部摩擦測定の結果からは八面体位置 (以後 O-位置とかく) と推論され、確定されていなかった。その理由の一つは、V 中のN原子の固溶量が少ない上に、N原子のX線散乱振幅がV原子のそれに比べ約 $\frac{3}{10}$ と小さいので、N原子の存在位置に関する情報をX線回折からうることが不可能なためである。

本研究では、N原子の中性子弾性散乱振幅がV原子のそれに比べ約25倍も大きいことに着目し、VN_{0.013}単結晶試料を用いた中性子回折実験によりN原子の占有位置の決定を試みた。その結果V中のN原子はO-位置を占めることを明らかにした。また格子定数の測定から600および800℃におけるN原子の固溶度をそれぞれ $N/V = 0.037$ および 0.054 と決めた。

第3章 V₈N および V₂₇N₄ の結晶構造

近年、Vの窒化過程において、N原子がbcc構造中の格子間位置に規則的に配列した2種類の規則構造 (α' 相および α_1 相) の存在が報告されたが、その結晶構造、生成条件および組成等には不明な点が多かった。またV-N系の平衡状態図において、これらの相が存在するか否かも明らかではない。本研究では、気相-固相反応により作製したVN_{0.04}~VN_{0.24}の試料を十分長時間焼なました後、電子回折および高分解能電子顕微鏡による解析をおこなった。その結果V₈NおよびV₂₇N₄の結晶構造と存在領域を明らかにすることができた。

V₈Nは、従来 α' 相と呼ばれていた相に対応し、500℃以下でVN_{0.12}~VN_{0.13}に存在する。この構造は $4a_0 \times 4a_0 \times a_0$ の単位胞をもち、その中に32個のV原子と4個のN原子を含んだ斜方晶 (空間群Cmm2) である。ここで a_0 はbccVの単位胞の格子定数 (3.0 Å) である。この構造では、N原子は[100]方向に間隔 a_0 だけへだたった特定のO_y-位置を規則的に占めている。またN原子近傍のV原子は[010]軸にそってN原子から遠ざかる方向に正規の格子点から変位している。

このようなV原子の変位は金属格子の弾性エネルギーの緩和を示すものであり、定量的に評価することは興味深い。本研究では、V₈Nの超高压高分解能透過電子顕微鏡像の解析から、この変位を推定することを試みた。すなわち、多数の散乱ビームを結像に用いた多波干渉高分解能像のコントラストは結晶中の原子位置の微小変化に敏感であることを利用し、原子変位量をパラメータとして動力学回折理論にもとづいて、種々の実験条件における多波干渉像を計算し、観測像のコントラストと最もよく一致する原子変位量を求めた。その結果、N原子に近接した4種類のV原子が変位し、その内3種類は[010]軸にそって正規の格子点からそれぞれ0.5, 0.4 および0.1 Å遠ざかること、および他の1種類は[100]軸にそって約0.1 Åだけ遠ざかることを明らかにした。この変位量はFe-CマルテンサイトにおけるFe原子の変位に比べ大きいことが注目される。

一方、 $V_{27}N_4$ 構造は、従来 α_1 相と呼ばれていた相に対応し、 $500\sim 530^\circ\text{C}$ で $VN_{0.14}\sim VN_{0.16}$ に存在する。この温度で長時間焼なました試料を電子回折および透過電子顕微鏡により研究した。その結果、この構造は $3a_0\times 3a_0\times 3a_0$ の単位胞をもち、その中に54個のV原子と8個のN原子を含んだ正方晶(空間群 $I\bar{4}2m$)であることを明らかにした。N原子はV原子を囲む4個の最近接O-位置を占めて集団化し、それらの集団が体心格子に配列している。 α_1 相は 500°C 以下では不安定で、 α' 相と次章で述べる β 相に分解すると考えられる。

第4章 V_9N_4 の結晶構造

β 相の結晶構造ではV原子はhcp構造をとり、N原子はO-位置を占める。しかし、N原子の配列分布については、従来 $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 型あるいは $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ 型等と報告され、確定していなかった。またその存在領域は研究者により異なり、 $VN_{0.23}\sim VN_{0.49}$ の範囲にばらつき、明確ではなかった。

本研究では、 $VN_{0.32}\sim VN_{0.51}$ の試料を用いたX線、電子回折および $VN_{0.44}$ 粉末試料を用いた中性子回折実験により、 β 相の結晶構造とその存在領域を決めた。 β 単相領域は $400\sim 800^\circ\text{C}$ では組成域 $VN_{0.43}\sim VN_{0.47}$ で、定比組成は V_9N_4 、すなわち $VN_{0.44}$ と決定された。 V_9N_4 構造は $\sqrt{3}a_0\times \sqrt{3}a_0\times c_0$ の単位胞をもち、その中に6個のV原子と $\frac{8}{3}$ 個のN原子を含んだ六方晶(空間群 $P6_322$)である。ここで a_0 および c_0 はV原子がつくるhcp構造の格子定数である。単位胞中の2つのN原子は特定のO-位置を占有するが、他のN原子は2個のO-位置を占有確率 $\frac{1}{3}$ で統計的に占めている。これは $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ 型と $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ 型構造中のN原子配列の中間的配列と考えられる。

第5章 $V_{16}N_{13}$ の結晶構造と相変態

r 相の定比組成VNの結晶構造は立方晶NaCl型であるが、不定比組成 VN_{1-x} ではN原子が正規の格子点よりぬけた空孔を含む。従来それらのN原子空孔は統計的に分布しているとされてきた。本研究では $VN_{0.69}\sim VN_{0.96}$ の試料を用い電子、中性子回折および電子顕微鏡観察により、N原子空孔の規則配列を新しく見出し、その結晶構造($V_{16}N_{13}$)を決めた。またN原子空孔の規則(r')-不規則(r)変態を見出し、比熱測定により変態温度を決定し、 r' 相の存在領域を明らかにした。

$V_{16}N_{13}$ 構造はNaCl型の単位胞を3つの主軸方向にそれぞれ2倍にした大きさの単位胞をもち、32個のV原子と26個のN原子を含んだ正方晶(空間群 $P4_2/nmc$)である。N原子は6種類のO-位置をそれぞれ一定の占有確率で占めている。最も低い占有確率($\frac{1}{2}$)で占められたO-位置の配列は、 Nb_4N_3 型構造のN原子空孔の配列と同じである。この r' 相の室温における存在領域は $VN_{0.74}\sim VN_{0.83}$ である。さらに、 $VN_{0.69}\sim VN_{0.96}$ の比熱測定により r' 相は約 520°C で r 相へ規則-不規則変態することを明らかにし、この変態にともなうエントロピー変化を測定した。測定値を上記のモデルにもとづく計算値と比較し、ほぼ一致する結果をえた。

第6章 総 括

X線，電子および中性子回折ならびに高分解能電子顕微鏡観察，比熱測定などの実験方法を用いて明らかにした V_8N ， $V_{27}N_4$ ， V_9N_4 および $V_{16}N_{13}$ の結晶構造とその存在領域に関する結果を総括した。その結果にもとづいて，300～800℃におけるV-N二元系の新しい相図を提案した。

審 査 結 果 の 要 旨

V族遷移金属（バナジウム，ニオブ，タンタル）は，炭素，窒素，酸素と結合して，種々の組成をもつ侵入型化合物を形成する。それらの中には特色ある機能をもつ材料として注目されているものも少なくない。しかし，これらの金属と窒素との二元系に関する研究は，炭素あるいは酸素との系に比べて非常におくれている。とくにバナジウム－窒素系の結晶構造および相平衡についての従来の知見には，多くの混乱と不一致が残された状況にある。本論文はバナジウム－窒素二元系に現われる侵入型固溶体および化合物の結晶構造とそれらの相平衡関係を系統的に研究した結果をとりまとめたもので全編6章よりなる。

第1章は緒論であり，従来の研究を概括し，本研究の意義と目的を述べている。

第2章では，試料作成法と実験方法を述べた後，体心立方バナジウム格子中に侵入型に固溶した窒素の存在位置を決定した結果を述べている。窒素の熱中性子散乱振幅がバナジウムのそれに比べて約25倍も大きいことに着目し，1.3 at%窒素を含む侵入型固溶体の単結晶を用いた中性子回折実験から，窒素原子は金属結晶中の八面体格子間位置に統計的に分布していることを明確にしている。

第3章では，従来 α' および α_1 相とよばれていた2つの相の結晶構造と，それらの存在する温度と組成領域を研究した結果を述べている。 α' 相の代表的組成は V_8N ，また α_1 相のそれは $V_{27}N_4$ と表わされ，窒素原子は体心正方バナジウム格子中の特定な八面体格子間位置を規則的に占めていることを明らかにしている。とくに V_8N については，超高压電子顕微鏡による高分解能多波干渉像観察を行い，提案した構造が正しいことを確かめるとともに，窒素に近接するバナジウム原子の微小な変位を定量的に評価している。これは超高压高分解能電子顕微鏡法による構造解析の新しい試みといえる。

第4章では， $VN_{0.45}$ の組成附近に存在する最密六方晶 ρ 相に関する電子回折および中性子回折の結果が示されている。この相の代表的組成は V_9N_4 であること，ならびにその結晶構造は従来考えられていた $\epsilon-Fe_2N$ 型，あるいは $\epsilon-Fe_3N$ 型のいずれでもないことを明らかにし，新しいモデルを提案している。

第5章では，広い不定比組成 $VN_{0.7}-VN_{1.0}$ をもつ面心立方晶 r 相は，窒素原子が規則的に配列した低温相に変態することを見出し，その構造と変態温度を決定した結果を述べている。 $V_{16}N_{13}$ と表わされる組成の規則構造が約520℃以下で形成され，その窒素原子の配列は Nb_4N_3 型構造と類似していることを明らかにしている。

第6章では，得られた結果を総括し，この二元系の新しい相図を提案している。

以上要するに，本論文は従来不明の点の多かったバナジウム－窒素二元系の各相の結晶構造と相平衡を明らかにし，侵入型固溶体および化合物に関する新しい知見を加えたもので，金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。